Cr 对 Fe-Cr 合金耐蚀性能影响的电子理论研究

王 垚[1] 李春福[1] 林元华[1,2] 曹 江[3]

1) 西南石油大学材料科学与工程学院 成都 610500

2) 西南石油大学油气藏地质及开发工程国家重点实验室 成都 610500

3) 中国人民解放军驻四二〇厂军事代表室 成都 610500

摘 要 基于固体与分子经验电子理论(EET)，对 Fe-Cr 合金(Cr 含量为 0~30%，原子分数)的价电子结构进行了半定量分析，利用界面电子密度差$\Delta\rho$的计算方法，计算了 Fe-Cr 合金与 Cr_2O_3、Fe_2O_3 钝化膜低指数晶面间的电子密度。结果表明，Fe-Cr 合金固溶体的杂化原子轨道数 σ_n，最强键共价电子数 n_A 和最强键键能 E_A 均大于纯 Fe，Cr 能提高 Fe 基体的稳定性。当 Cr 含量达到 12.52%和 24.3%时，Cr 原子从低阶迁移到共价电子数少的高阶状态，不稳定性增加，此时 Cr 易偏离平衡位置与腐蚀介质作用形成钝化膜，造成 Fe-12.52%Cr 和 Fe-24.3%Cr 合金的耐腐蚀性能发生突变。Fe-Cr 合金与 Cr_2O_3、Fe_2O_3 钝化膜的 24 个低指数界面中，只有 Fe-Cr(112)/Cr_2O_3(0001)，Fe-Cr(112)/$Cr_2O_3$$(10\bar{1}0)_{Cr}$，Fe-Cr(112)/$Fe_2O_3$$(11\bar{2}0)$界面的$\Delta\rho$<10%，对于同等 Cr 含量的基体，Fe-Cr(112)/$Cr_2O_3$$(10\bar{1}0)_{Cr}$ 界面$\Delta\rho$最小，满足$\Delta\rho$<10%的杂化原子轨道数 σ 最大。随着基体中 Cr 含量升高，Fe-Cr(112)/Cr2O3(0001)和 Fe-Cr(112)/$Fe_2O_3$$(11\bar{2}0)$界面$\Delta\rho$降低，$\sigma$ 增加，Cr_2O_3、Fe_2O_3 与基体的界面更加稳定牢固，因此 Fe-24.3%Cr 合金的耐腐蚀性可跃迁至更高水平。价电子结构对 Fe-Cr 合金耐蚀性能变化的分析结果基本符合 Tammann 定律的描述。

关键词 固体与分子经验电子理论，耐腐蚀性能，钝化膜，界面电子密度差，Tammann 定律

中图分类号 71.15 文章编号 0412-1961(2017)×-××-×

Electronic Theoretical Study of the Influence of Cr on Corrosion Resistance of Fe-Cr Alloy

WANG Yao[1], LI Chunfu[1], LIN Yuanhua[1,2], CAO Jiang[3]

1 School of Materials Science and Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500,China

2 State Key Laboratory of Oil and Gas Reservoir Geology and Exploitation, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China

3 PLA Military Representative Office Stationed 420 Factory, Chengdu 610503, China

---

资助项目 国家高技术研究发展计划项目 No.2006AA06A105 和西南石油大学油气藏地质及开发工程国家重点实验室基金项目 No.PLN0609

收稿日期 2016-07-01 **定稿日期** 2017-03-03

作者简介 王 垚，女，1993 年生，博士

通讯作者 林元华，yhlin28@163.com，主要从事…

DOI 10.11900/0412.1961.2016.00269

Correspondent: LIN Yuanhua, professor, Tel: (028)83032224, E-mail: yhlin28@163.com

Supported by High Technology Research and Development Program of China (No.2006AA06A105) and Fund of State Key Laboratory of Oil and Gas Reservoir Geology and Exploitation (No.PLN0609)

Manuscript received 2016-07-01, in revised form 2017-03-03

ABSTRACT Based on the empirical electron theory (EET) of solids and molecules, the valence electron structure caculation results of Fe-Cr alloy containing (0-30%)Cr were analyzed semi-quantitatively. The electron density differences of interface ($\Delta\rho$) between Fe-Cr alloy and Cr_2O_3, Fe_2O_3 passivation films were calculated. According to the results, adding Cr to α-Fe matrix can strengthen the matix by improving the number of hybid atomic orbitals σ_n, the number of the strongest bond covalent electron pairs n_A and the strongest covalent bond energy E_A of Fe-Cr alloy. Once the content of Cr rises up to 12.52% and 24.3%, the corrosion resistance of Fe-Cr alloy is improved because of Cr being changed to a higher hybrid level, where Cr becomes more unstable and easily reacts with environment O to form a complete passivation layer of Cr_2O_3. Moreover, among the electronic density differences of 24 low-index faces between Fe-Cr and Cr_2O_3, Fe_2O_3, only the $\Delta\rho$ of Fe-Cr(112)/ Cr_2O_3(0001), Fe-Cr(112)/ Cr_2O_3 $(10\bar{1}0)_{Cr}$, Fe-Cr(112)/$Fe_2O_3$$(11\bar{2}0)$ are lower than 10%. For the matrix with same content of Cr, the $\Delta\rho$ between Fe-Cr(112)and Cr_2O_3 $(10\bar{1}0)_{Cr}$ is the lowest, but the number of hybid atomic orbitals σ satisfied $\Delta\rho$<10% is the largest. $\Delta\rho$ (σ) of Fe-Cr(112)/ Cr_2O_3(0001)and Fe-Cr(112)/$Fe_2O_3$$(11\bar{2}0)$ is decreased (increased) with the increase of Cr, therefore the interface bonding strength between Cr_2O_3, Fe_2O_3 and matrix will be enhanced, it has been found that the corrosion resistance of Fe-24.3%Cr is better. The calculation results of variation of Fe-Cr corrosion resistance with Cr content are in better agreement with Tammann′s law.

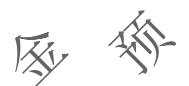
KEY WORDS EET, corrosion resistance, passivation film, interfacial electron density difference, Tammann′s law

不管是常规的奥氏体不锈钢、马氏体不锈钢、铁素体不锈钢、双相不锈钢，还是迅速发展的超纯铁素体不锈钢或者超级不锈钢，均是由 Fe-Cr 二元合金添加 C、N、Ni、Mo、Nb、V 等合金元素构成的。人类近百年的不锈钢生产和使用的历史证明，Cr 是提高钢铁材料耐腐蚀性能的主要元素，通常不锈钢的设计要求 Cr 的质量分数大于 11.7%，即 Cr 的原子分数大于 12%。这是因为按照 Tammann 定律所述[1]，Fe-Cr 二元合金中 Cr 原子含量为原子总含量的 $n/8$ (n=1，2，3，…)时，合金的耐腐蚀性能会发生突变。Tammann 定律是基于大量实验数据提出的[2,3]，国内外针对 Cr 与 Fe-Cr 合金耐腐蚀性能关系的文献报道很多，Xu 等[4]发现，在 80 ℃和 0.8 MPa 的 CO_2 中，只有当低 Cr 合金钢的 Cr 含量达 3% (质量分数)或更

高时，才具有自发的预钝化特性，形成 $Cr(OH)_3$ 预钝化膜保护基体。Kim 等[5]的研究表明，FeSiBCr 合金的耐蚀性能与腐蚀介质和 Cr 合金含量密切相关，在 3.5%NaCl 和 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液中，合金的耐蚀性能随着 Cr 含量的增加而增强，并且当 Cr 含量高于 6% (原子分数)时，NaCl 溶液中的合金耐蚀性能突然提高，在 H_2SO_4 溶液中，则是在 Cr 含量高于 8% (原子分数)时呈现突变。但这些研究还缺乏对耐蚀性能突变的现象进行深入分析，有关 Tammann 定律存在的根本原因，至今尚未有合理的理论解释。

研究[6]指出，Fe、Cr 的成分决定了 Fe-Cr 合金在腐蚀介质中形成的 Fe、Cr 的氧化物钝化膜的性质。Alekseev 和 Plaskeev[7]提出了钝态 Fe-Cr 合金腐蚀热力学模型，并认为当 Cr 含量<20% (质量分数)时，合金的钝化效果与钝化膜溶解后暴露出活性中心的微观过程有关，而这一微观过程是由 Fe、Cr 原子的相互作用决定的。可见，基体中 Cr 含量和表面钝化膜的结构是影响不锈钢耐蚀性能的主要因素。而基体和钝化膜的微观结构又与原子轨道电子状态密切相关[8,9]。因此，将 Fe-Cr 合金及其钝化膜的研究深入到电子结构层次，对研究不锈钢耐腐蚀性能的本质具有重要的理论和实际意义。

经验电子理论是在能带理论、共价键理论、电子理论的基础上，结合实验发展起来的一种研究电子结构的理论方法，与第一性原理等常规电子理论研究方法不同，基于 EET 的理论研究具有建模简单、计算量小、运用面广的特点，是研究材料强韧性、磁性、界面结合等性能的重要方法[10~13]。本工作采用 EET 对 Fe-Cr 合金和 Cr_2O_3、Fe_2O_3 钝化膜进行价电子结构分析，半定量地阐述了 Cr 对 Fe-Cr 合金共价键分布及稳定性的影响，结合 Fe、Cr 原子所处价态和钝化膜与基体间的界面电子密度差分析了 Cr 含量对 Fe-Cr 合金耐腐蚀性能的影响。本工作从价电子结构层次出发，探索了 Fe-Cr 合金及其钝化膜的电子结构与 Tammann 定律的联系，为 Fe-Cr 合金的腐蚀机制的研究积累了数据和方法。



1 晶体结构模型及计算方法

1.1 Fe-Cr 合金的结构模型和计算方法

为了避免引起晶体脆性，不锈钢中往往不会添加大量 Cr，因此本工作只对 Cr 固溶量为 0~30% (原子分数)的 Fe-Cr 合金进行讨论。根据 Fe-Cr 合金相图可知，该成分范围的合金在室温下仍保持 bcc 晶体结构[14]。合金中 Fe、Cr 原子的电负性和原子半径相似，Cr 可以任意取代晶格中的 Fe，根据平均原子模型[15]，引入一设想原子 M 作为 Fe、Cr 组成的计权平均原子，这样 Fe-Cr 合金就可看做是由 M 原子形成的晶体，图 1 为 M 的晶胞结构，M 原子的特征参数就是 Fe、Cr 原子特征参数的计权平均值：

$$R_M(l) = (1-x)R_{Fe}(l) + xR_{Cr}(l) \tag{1}$$

$$n_{cM} = (1-x)n_{cFe} + xn_{cCr} \tag{2}$$

式中，x 是 Cr 原子的原子分数；$R_M(l)$、$R_{Fe}(l)$和 $R_{Cr}(l)$分别指 M、Fe 和 Cr 原子的单键半距；n_{cM}、n_{cFe} 和 n_{cCr} 分别指 M、Fe 和 Cr 的共价电子数。由于固溶 Cr 不会引起太大的晶格畸变，M 晶胞的晶格常数近似等于α-Fe 的晶格常数 a_0=0.28664 nm。此晶胞中有 2 种不可忽略的共价键 A、B，它们的共价键距和等效共价键数目分别为：$D_{n_A}^{M-M} = \sqrt{3}a_0/2$，$I_A$=8；$D_{n_B}^{M-M} = a_0$，$I_B$=6。

将 M 原子所有杂化态对应的 $R_M(l)$、n_{cM}、I_a 和 $D_{n_a}^{M-M}$ 代入式(3)中的 r_a 方程和 n_A 方程，联立求解，得到各条键上的共价电子数 n_a (a 为键序标号，可表示 A 键或 B 键)。将所解得的 n_A 代入键距公式可得出理论键距 $\overline{D}_{n_a}^{M-M}$。对比实验键距和理论键距，统计出符合键距差判据的 M 原子的杂化原子轨道数 σ_n (文献[10]中也叫做原子状态组数)，并计算得到各键的键能 E_a，整个计算过程所涉及的方程均列于式(3)：

$$\begin{cases} \overline{D}_{n_a}^{M-M} = R_M(l) + R_M(l) - \beta \lg n_a \\ \lg r_a = \lg \dfrac{n_a}{n_A} = [D_{n_A}^{M-M} - D_{n_a}^{M-M}]/\beta \\ n_A = \Sigma n_{cM} / \Sigma I_a r_a \\ \Delta D_{n_a} = \left| \overline{D}_{n_a}^{M-M} - D_{n_a}^{M-M} \right| < 0.005nm \\ E_a = bf \dfrac{n_a}{D_{n_a}^{M-M}} \end{cases} \tag{3}$$

式中，β 取 0.006；b 为电子对核电荷的屏蔽作用系数，由 Fe、Cr 原子的屏蔽作用系数计权平均得到；f 为 M 原子中杂化轨道的成键能力，是 Fe、Cr 原子杂化轨道成键能力的计权平均值。每种杂化状态的 M 原子都有确定的 Fe、Cr 特征参数值与之对应，依据最小键距差选定 M 原子状态后，将 M 原子的特征参数与 Fe、Cr 杂化表对照，就可判断出 Fe、Cr 杂化状态及价电子分布，进而分析合金的性能。

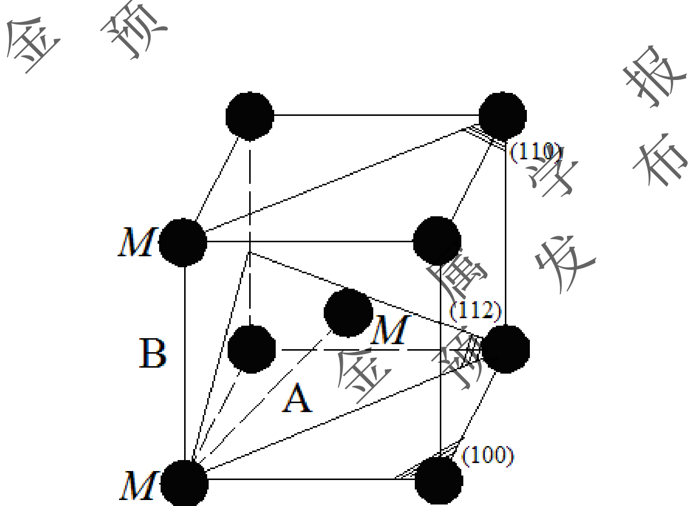


图 1 M 的晶体结构图(M 为 Fe、Cr 原子组成的平均原子；A、B 为不可忽略的共价键)

Fig.1 Unit cell structure of M (M is considered to be an average atom of Fe and Cr, A, B are the non-negligible covalent bonds)

1.2 晶面模型和计算方法

合金表面形成的致密稳定钝化膜是良好耐蚀性能的保证。X 射线光电子能谱测量数据证明，处于腐蚀介质中的 Fe-Cr 合金，表面大多存在 Cr_2O_3 和 Fe_2O_3 钝化膜[16]。Cr_2O_3、Fe_2O_3 同属于 $D5_1$ 型结构，是六方紧密堆积晶体，Cr_2O_3 的晶格常数为 a_0=0.49509 nm，c=1.3606 nm，Fe_2O_3 的晶格常数为 a_0=0.5025 nm，c=1.3774 nm。已有研究[17]表明，Cr_2O_3 的最强键共价电子数 n_A 小于 Fe_2O_3，根据 EET 理论，最强键共价电子数越少的新相结构越容易形成，因此腐蚀介质中的 O 原子吸附到 Fe-Cr 合金表面后，更易与 Cr

作用形成 Cr_2O_3 钝化膜。钝化膜形成和生长期间，基体的 Fe、Cr 原子不会立刻完全转化到钝化膜中，基体表面就形成了具有特殊晶体学位向关系的 Fe-Cr/Cr_2O_3 或 Fe-Cr/Fe_2O_3 界面。这些界面上的电子密度ρ，相对电子密度差$\Delta\rho$，和满足界面连续的杂化原子轨道数 σ 是衡量界面结合强度的标准。Fe-Cr 合金与 Cr_2O_3、Fe_2O_3 低指数晶面间的界面电子密度ρ是在已知共价键的共价电子数 n_a 和等效价电子数 I_a，以及该晶面的面积 S 的情况下，根据下式推算得到的：

$$\rho = \frac{\Sigma n_a \cdot I_a}{S} \tag{4}$$

由图 1 中 Fe-Cr 合金(110)、(100)、(112)面的原子排列情况，可以判断出各晶面的价键分布，其中(112)面经过延伸后，才能观察到 A 键在该面上的分布[18]。表 1 中列出了 Fe-5%Cr (原子分数)合金各界面的界面电子密度的计算结果以作参考。图 2 所示为 X_2O_3 (X=Cr、Fe) (0001)、$(10\bar{1}0)_O$、$(10\bar{1}0)_X$、$(11\bar{2}0)$面的原子排列情况[19]。据此可求得 Cr_2O_3、Fe_2O_3 各界面的界面电子密度，结果汇于表 2。将 Fe-Cr 合金与钝化膜 Cr_2O_3、Fe_2O_3 的间的界面电子密度代入下式，便可运算得到各界面间的$\Delta\rho$：

$$\Delta\rho = \frac{\left|\rho_{(hkl)} - \rho_{(uvw)}\right|}{(\rho_{(hkl)} + \rho_{(uvw)})/2} \tag{5}$$

式中，$\rho_{(hkl)}$和$\rho_{(uvw)}$分别表示 Fe-Cr 合金(110)、(100)、(112)面和 X_2O_3 (X=Cr、Fe) (0001)、$(10\bar{1}0)_O$、$(10\bar{1}0)_X$、$(11\bar{2}0)$面的晶面电子密度。



表 1 Fe-5%Cr 的界面电子密度

Tabel 1 Interfacial electron density of Fe-5%Cr (atomic fraction) on the different crystal faces

Crystal face	Bond	I_a	n_a	S / cm^2	ρ / nm^2
(110)	*M-M*	8	0.3875	0.1162	14.8559
	M-M	2	0.0882		
(100)	*M-M*	4	0.0882	0.0822	4.2942
(112)	*M-M*	$\frac{2}{7}$	0.3875	0.0503	2.2004

Note: I_a—number of equivalent bond; n_a—number of covalent electron pair; S—area; ρ—interface electron density

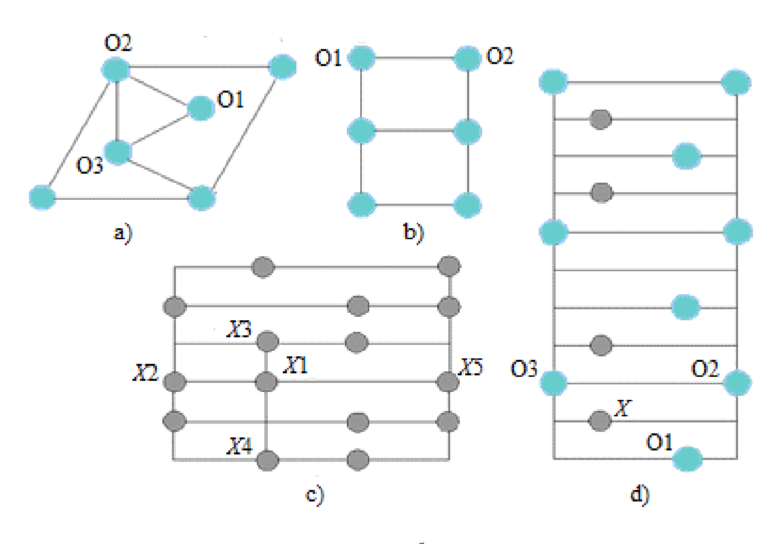


图 2 X_2O_3 (X=Cr、Fe)晶面原子分布

Fig.2 Atomic arrangement of X_2O_3 (X=Cr, Fe) in different crystallographic faces

(a) (0001) (b) $(10\bar{1}0)_O$ (c) $(10\bar{1}0)_X$ (d) $(11\bar{2}0)$

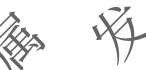


表 2 Cr_2O_3，Fe_2O_3 的界面电子密度

Table 2 Interfacial electron densities of Cr_2O_3 and Fe_2O_3

Crystal face	Bond	I_a	n_a		S/ cm^2			ρ / nm^2	
			Cr_2O_3	Fe_2O_3	Formular	Cr_2O_3	Fe_2O_3	Cr_2O_3	Fe_2O_3
(0001)	O1-O3	6	0.0261	0.0340	$\frac{\sqrt{3}}{2}a_0^2$	0.2123	0.2187	1.0930	1.2756
	O1-O2	12	0.0063	0.0102					
$(10\bar{1}0)_{Cr}$	O1-O2	6	0.0063	0.0102	a_0c	0.6736	0.6921	0.0560	0.0884
$(10\bar{1}0)_X$	X1-X2	2	0.4076	0.2186	a_0c	0.6736	0.6921	1.9754	1.0957
	X1-X3	2	0.2327	0.1456					
	X1-X4	2	0.0201	0.0111					
	X1-X5	2	0.0049	0.0039					
$(11\bar{2}0)$	X-O2	4	0.9528	1.1290	$\sqrt{3}a_0c$	1.1667	1.1988	6.2157	6.2597
	X-O1	4	0.8024	0.6689					
	X-O3	4	0.0032	0.0033					
	O1-O3	6	0.0261	0.0340					
	O1-O4	6	0.0103	0.0160					

Note: a_0, c—lattice constants

2 分析讨论

2.1 合金的稳定性

按照 BLD 法最终筛选出的 Fe-Cr 合金的一些理想价电子结构如表 3 所示。σ_n 是满足键距差 ΔD_{n_α} <0.005 nm 的杂化原子轨道数，即合金中可能存在的杂化原子轨道数。合金的 σ_n 越大，意味着各原子能在更大范围内调整变动状态以适应外界条件的变化，因而合金更稳定[20]，在同种腐蚀环境下，越稳定的合金越不易被腐蚀。表 3 的数据表明，加入 Cr 后，α-Fe 的 σ_n 大大提高。混合 M 晶胞的 σ_n 是单质 Fe 的 18~26 倍。如图 3 所示，随着 Cr 含量的增加，σ_n 先增再减，当 Cr 含量为 18% (原子分数)时达到最低值 58，当 Cr 含量超过 18%后，σ_n 又开始增加。由此可以判断，Fe 中加入 Cr，热力学稳定性增强，但随着 Cr 含量的增加，基体稳定性的变化是无规律的。

表 3 Fe-Cr 合金的价电子结构

Tabel 3 Vanlance electron structures of Fe-Cr alloy

Atomic fraction of Cr / %	Atomic state				σ_n	n_A	E_A kJ·mol^{-1}
	Hybridization level of Fe	n_{cFe}	Hybridization level of Cr	n_{cCr}			
0	8	3.5955	-	-	3	0.3835	59.8761
1	8	3.5955	1	4	54	0.3840	60.0479
2	8	3.5955	1	4	54	0.3844	60.2197
3	8	3.5955	1	4	54	0.3848	60.3926
4	8	3.5955	3	3.9515	54	0.3851	60.6105
5	8	3.5955	5	3.8779	54	0.3851	60.7721
6	8	3.5955	5	3.8779	54	0.3854	60.8624
7	8	3.5955	5	3.8779	54	0.3857	61.0289
8	7	3.5560	1	4	61	0.3831	60.1916
9	7	3.5560	1	4	65	0.3836	60.3758
10	7	3.5560	2	3.9851	65	0.3839	60.6539
11	7	3.5560	3	3.9515	67	0.3840	60.8699
12	7	3.5560	4	3.9360	67	0.3842	61.0611
12.50	7	3.5560	4	3.9360	68	0.3844	61.1598
12.52	9	3.7743	13	3.1290	68	0.3940	65.3692
13	9	3.7743	13	3.1290	68	0.3937	65.3777

14	7	3.5560	5	3.8779	65	0.3841	61.3981
15	7	3.5560	5	3.8779	64	0.3845	61.6811
16	7	3.5560	5	3.8779	64	0.3848	61.7875
17	9	3.7743	11	3.2932	60	0.3939	65.9435
18	9	3.7743	11	3.2932	58	0.3934	65.9905
19	9	3.7743	10	3.3538	61	0.3941	66.2459
20	9	3.7743	10	3.3538	63	0.3937	66.3043
21	9	3.7743	10	3.3538	64	0.3932	66.3630
22	9	3.7743	9	3.3972	65	0.3938	66.5806
23	9	3.7743	9	3.3972	69	0.3934	66.5781
24	9	3.7743	9	3.3972	71	0.3930	66.7128
24.3	10	3.9723	13	3.1290	71	0.4019	70.2113
25	10	3.9723	13	3.1290	73	0.4013	70.1827
26	10	3.9723	12	3.1635	72	0.4013	70.3102
27	10	3.9723	12	3.1635	70	0.4004	70.2761
28	8	3.5955	6	3.6807	75	0.3861	64.0870
29	8	3.5955	6	3.6807	76	0.3862	64.2539
30	8	3.5955	6	3.6807	78	0.3863	64.6460

Note: n_{cFe}—number of covalent electrons of Fe; n_{cCr}—number of covalent electrons of Cr; σ_n—number of hybrid atomic orbitals satisfied ΔD_{n_a} <0.05 nm; n_A—number of convalent electrons in the strongest bond; E_A—energy of the strongest bond

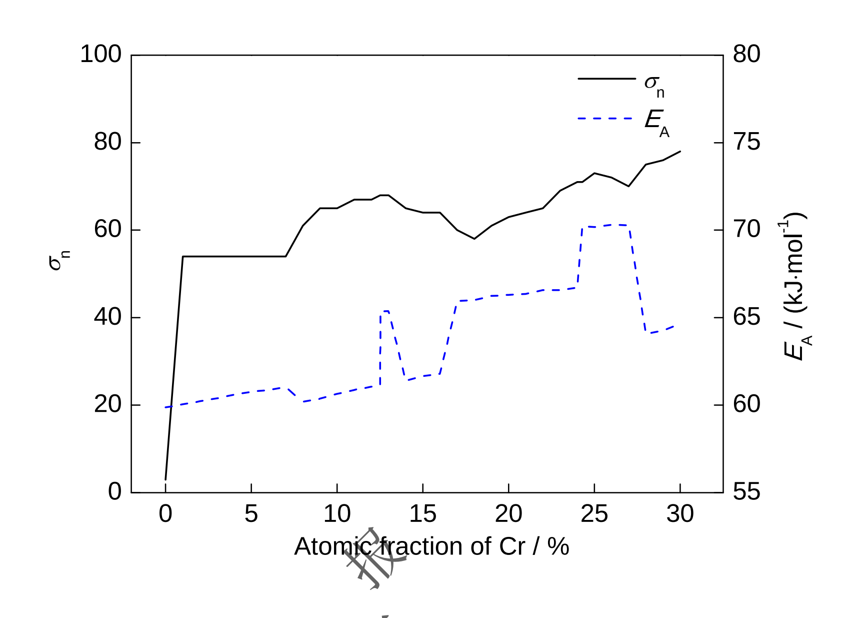




图 3 不同 Fe-Cr 合金中杂化原子轨道数 σ_n 和最强键键能 E_A

Fig.3 Number of hybrid atomic orbital σ_n and E_A of different Fe-Cr alloys

Fe-Cr 合金的腐蚀行为还与主干键络的共价键能有关。主干键络是维持原子三维周期排列的重要共价键，键能越高，腐蚀介质拆散主干键络的可能性就越小，基体被腐蚀破坏的概率就越低。*M* 混合晶胞中，体心 *M* 原子与顶角 *M* 原子之间的 A 键最强，且有 8 个等同键，它们是维持合金结构的主干键络。纯 Fe 中，体心 Fe 原子与顶角 8 个 Fe 原子间的主干键络键能不到 60 kJ/mol，固溶 Cr 的混合晶胞，稳定性比纯 Fe 好，键能最高可达 70.3102 kJ/mol。Cr 可以增强单质 Fe 的强键键络，使基体不易被破坏。不过在 Cr 含量为 0~30%的范围内，主干键络的键能并非随着 Cr 含量的增加而增加，而是如图 3 所示的关系。

由上述分析可知，纯 Fe 中加入合金元素 Cr 后，稳定性得到提升，但增大 Cr 的添加量，合金稳定性不会发生剧烈变化。这是由于 Cr 与α-Fe 形成无限固溶体，Cr 的固溶量增加并不会产生强烈的晶格畸变，固溶强化效果也不明显，因此合金自身的热力学稳定性变化并不是导致合金耐蚀性能的阶梯式突变的直接原因。

2.2 Cr 对钝化膜形成的影响

M 原子是 Fe、Cr 原子按照一定比例构成的，*M* 原子的杂化状态实际上就是 Fe、Cr 原子状态的混合态，能反映出 Fe、Cr 原子间的成键规律。按照表 3 结果，Cr 固溶量在 0~30%间时，甲种杂化的 Fe 原子的杂阶在 7~10 阶变化，共价电子数 n_{cFe} 的范围为 3.5560~3.9723，甲种甲次杂化的 Cr 杂阶在 1~13 之间变化，共价电子数 n_{cCr} 的变化范围为 3.1290~4。Fe、Cr 原子的共价电子数的变化范围虽然相当，但随着 Cr 原子添加量的变化，两原子的共价电子数并未向着相互靠近的趋势发展。图 4 中，Cr 含量为 12.52%

时，合金中的 Fe 原子杂阶为 9，共价电子数为 3.7743，Cr 原子杂阶为 13 阶，共价电子数只有 3.1290。Cr 含量为 24.3%时，Fe 原子杂阶升高到 10，共价电子数 n_{cFe} 升高到 3.9723，Cr 原子杂阶仍然位于 13 阶，可见，在 Fe-12.52%Cr 和 Fe-24.3%Cr 合金中，Fe、Cr 间共价电子数的差异大，分别达到了 0.6453 和 0.8433，而二元合金中，只有相邻原子间的共价电子数目大且相近，才能形成更多的共价电子数对，使基体维持在平衡态[21]。因此，Fe-12.52%Cr 和 Fe-24.3%Cr 合金中，共价电子数多的 Fe 原子倾向于与同类原子结合，形成更稳定的键。大量的 Fe-Fe 偏聚，将 Cr 原子排斥在外。

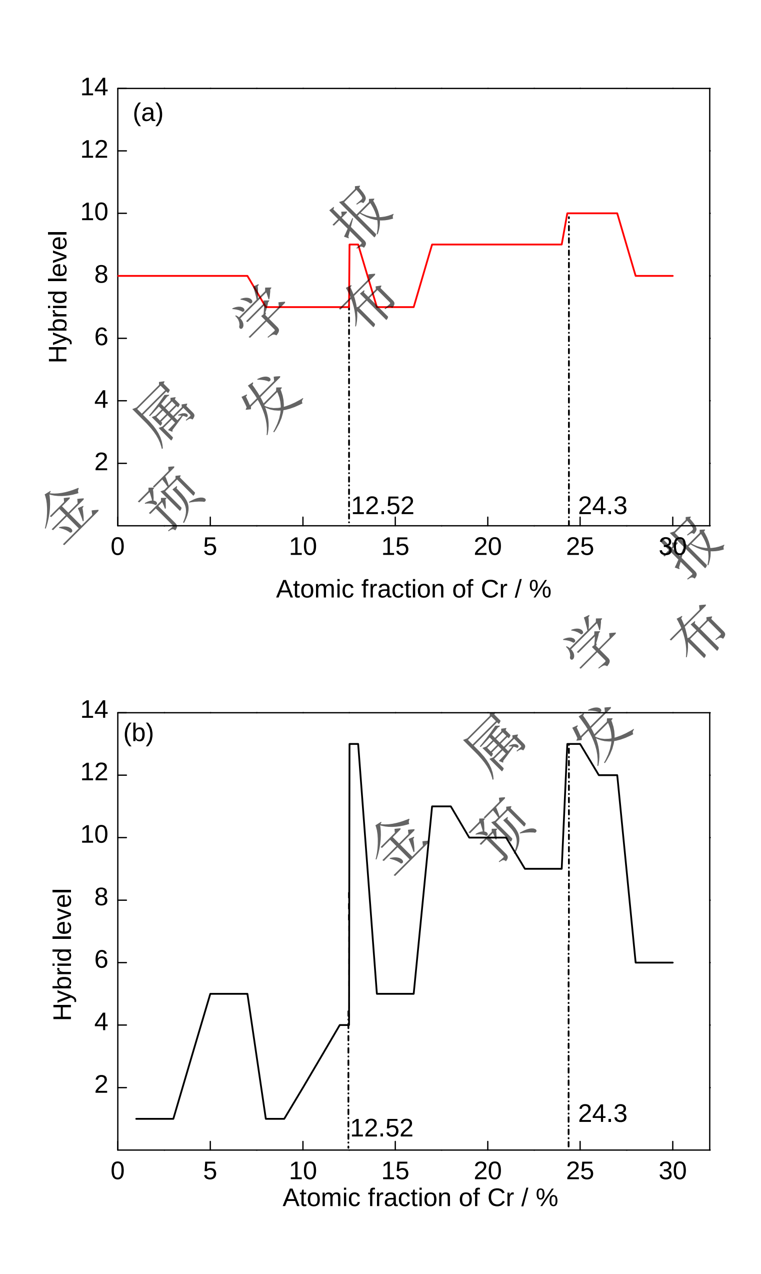


图 4 不同 Fe-Cr 合金的 Fe、Cr 原子杂阶

Fig.4 Hybrid levels of Fe (a) and Cr (b) in different Fe-Cr alloys

并且，Cr 含量为 12.52 %和 24.3%时，M 晶胞的单键半距较大，遭到排挤的 Cr 原子受到键距增长和共价电子对数减少的双重影响，稳定性不如 Fe 原子强，容易偏离平衡位置，呈现出向外扩散的趋势。当

合金处于腐蚀边缘时，这种“孤立”的、结合薄弱的 Cr 很容易遭受攻击。如果腐蚀溶液温度高，将引起 Cr 原子在平衡位置周围振动，温度过高甚至会导致 Cr 原子脱离平衡位置，与吸附到表面的 O、OH^-作用[22]。因此，当合金处于氧化性介质中时，Cr 也更易与向基体内部扩散的 O 结合形成致密的 Cr_2O_3 覆盖在表面，阻碍外界环境进一步破坏基体，这既减慢了 Fe 向外扩散的速度，又防止了 Fe 原子的溶解，从而起到降低合金腐蚀速率的效果。研究[23]表明这种选择性溶解确实存在，Kasparova 等[24]的研究更是指出，在 Fe-Cr 合金中增加 Cr 原子浓度，不仅会影响电子密度的再分配，还会改变合金的电子结构，从而导致钝化膜形成时，Fe、Cr 原子发生选择性溶解。由此可见，合金的耐蚀性能主要依赖于 Fe-Cr 合金的表面状态。

2.3 Cr 对钝化膜结合力的影响

将表 1 中 Fe-Cr 的界面电子密度和表 2 中 X_2O_3 的界面电子密度代入式(5)计算后发现，在一级近似条件下，除 Fe-Cr(112)面与 Cr_2O_3(0001)、(10$\bar{1}$0)$_{Cr}$，Fe_2O_3 (11$\bar{2}$0)面外，其它界面的$\Delta\rho$均大于 10%。也就是说，当基体的(112)面暴露在腐蚀环境中时，能形成连续稳定的 Cr_2O_3 和 Fe_2O_3 膜，阻碍外界腐蚀离子的侵入。计算表明，Cr_2O_3 最强健和次强健的共价电子数相差不大，在横向和纵向上可形成强键链，在晶体内部也可链接成稳固的三维网络，原子间结合紧密。因此，与最强健和次强健相差大的 Fe_2O_3 相比，Cr_2O_3 的隔离保护作用更好。

表 4 所示为 Fe-Cr(112)/Cr_2O_3(0001)、Fe-Cr(112)/Cr_2O_3(10$\bar{1}$0)$_{Cr}$、Fe-Cr(112)/Fe_2O_3(11$\bar{2}$0)的界面电子密度差。比较各界面的$\Delta\rho$和满足$\Delta\rho$<10%的杂化原子轨道数 σ 可以发现，同等 Cr 含量的基体与 Cr_2O_3(0001)、Cr_2O_3(10$\bar{1}$0)$_{Cr}$、Fe_2O_3(11$\bar{2}$0)的 3 个界面中，Cr_2O_3(10$\bar{1}$0)$_{Cr}$ 的$\Delta\rho$最小，σ 最大，Fe_2O_3(11$\bar{2}$0)次之，Cr_2O_3(0001)最弱。基体与(10$\bar{1}$0)$_{Cr}$ 界面处的电子云更容易重叠，没有大的界面应力，该界面的连续性最好，界面也最稳定。高 Cr 含量的 Fe-Cr 基体中，Fe-Cr(112)/Cr_2O_3(10$\bar{1}$0)$_{Cr}$ 的$\Delta\rho$和 σ 甚至比 Fe-Cr(112)/Fe_2O_3(11$\bar{2}$0)大 2 个数量级。这可能是造成合金表面 Fe_2O_3 比 Cr_2O_3 钝化膜更容易溶解和剥落的实验现象[25]的原因之一。

表 4 Fe-Cr 合金与 Cr_2O_3，Fe_2O_3 间的异相界面电子密度差 $\Delta\rho$

Table 4 Interfacial electron density differences between Fe-Cr alloy and Cr_2O_3, Fe_2O_3

Atomic fraction of Cr / %	Fe-Cr(112)/Cr_2O_3(0001)		Fe-Cr(112)/Cr_2O_3($10\bar{1}0$)$_{Cr}$		Fe-Cr(112)/Fe_2O_3($11\bar{2}0$)	
	$\Delta\rho_{min}$	σ	$\Delta\rho_{min}$	σ	$\Delta\rho_{min}$	σ
0	0.1054	-	0.0202	1387	0.1003	-
5	0.0976	21	0.0186	1026	0.0979	51
10	0.0548	51	0.0124	1011	0.0704	270
15	0.0613	51	0.0020	1062	0.0718	38
20	0.0483	42	0.0003	1008	0.0503	390
25	0.0454	72	0.0003	1197	0.0564	357

人们普遍认为，钝化膜的性能和材料的耐蚀性能与钝化膜中是否富 Cr 有很大关系，因而鲜有针对基体含 Cr 量与钝化膜的研究报道。受外界环境影响或其它合金元素干扰，Cr 原子不一定能快速完全参加成膜，因此，基体中含 Cr 量对钝化膜的影响也不可忽略[26]。本工作研究发现，不同 Cr 含量的 Fe-Cr 合金表面形成等量钝化膜时，钝化膜对基体的保护作用是存在差异的。随基体含 Cr 量的增加，Fe-Cr(112)/Cr_2O_3(0001) 和 Fe-Cr(112)/Fe_2O_3($11\bar{2}0$) 基本呈现 $\Delta\rho$ 下降，σ 上升的趋势，特别是 Fe-Cr(112)/Fe_2O_3($11\bar{2}0$)界面，σ 发生了数量级变化，Fe-Cr(112)/Cr_2O_3($10\bar{1}0$)$_{Cr}$ 界面的 $\Delta\rho$ 呈下降趋势，σ 始终维持在较高水平，可见，Fe-Cr(112)/Cr_2O_3($10\bar{1}0$)$_{Cr}$ 界面结合仍然是三者中最为牢固的，并且，高 Cr 含量基体表面 Cr_2O_3、Fe_2O_3 钝化膜的结合力更强。那么，实验观察到高 Cr 基体的钝化膜更容易富 Cr 的现象就不难理解了，高 Cr 含量基体的界面更为连续和稳定，为 Cr 原子扩散到界面处并在界面处富集提供了有利条件，从而达到了改善钝化膜性能的效果。

2.4 Cr 对 Fe-Cr 合金耐蚀性能的影响

当 Cr 含量<12.52 %，受到 Cr 含量少和 Cr 不易扩散的限制，基体表面主要形成 Fe_2O_3 钝化膜。这种钝化膜与基体的结合力比 Cr_2O_3 差，结构也不及 Cr_2O_3 紧密，难以阻碍 O 向内扩散，基体将被持续破坏，Cr 含量达 12.52 %时，Cr 偏离平衡位置的趋势更大，与 O 结合的主动性强，在腐蚀介质的作用下，表面主要溶解 Cr，形成 Cr_2O_3 强烈阻碍腐蚀的继续进行，合金的腐蚀速率减小，耐蚀性能发生跃迁。从价电子结构出发得到的耐腐蚀性能第一次突变点，与 Tammann 定律完全吻合。

如图 4 所示，除 Cr 含量为 12.52%外，当 Cr 含量为 24.3%时，Fe-Cr 合金中 Cr 原子杂阶也会上升至 13 阶，表面遭受腐蚀后，高阶 Cr 易偏离平衡位置与 O 原子结合形成钝化膜。高 Cr 含量既有利于合金表面形成致密完整的 Cr_2O_3 保护膜，也能保障基体与 Cr_2O_3、Fe_2O_3 间的稳固结合，故 Fe-24.3%合金的耐腐蚀性能跃迁到比 Fe-12.52%Cr 更高的水平。不过，Tammann 定律描述的第二次突变是在 Cr 含量为 25%

时，这与本工作结果不同，造成这种差异的原因尚不清楚，还需要更多实验和理论数据的对比分析。

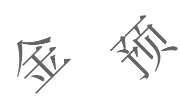
3　结论

(1) 金属 Fe 固溶 Cr 后，杂化原子轨道数 σ_n 增加了 18-26 倍，最强键键能 E_A 也增强，Fe-Cr 合金表现出比纯 Fe 更高的热力学稳定性。随着 Cr 固溶量的增多，合金稳定性的变化不大且无规律，耐蚀性能的阶梯式突变与合金自身的稳定性无关。

(2) 当 Cr 含量在 12.52%和 24.3%附近时，Fe、Cr 间共价电子数的差异变大，使得 Fe 原子倾向于与同类原子结合，形成更稳定的键。大量的 Fe-Fe 偏聚，将 Cr 原子排斥开。遭到排挤的 Cr 原子在混合晶胞单键半距增大和共价电子对数减少的影响下，稳定性减弱。当合金处于腐蚀介质中时，Cr 原子容易偏离平衡位置，与介质中的 O 原子结合形成 Cr_2O_3。

(3) Fe-Cr(112)/Cr_2O_3(0001), Fe-Cr(112)/Cr_2O_3(10$\bar{1}$0)$_{Cr}$，Fe-Cr(112)/Fe_2O_3(11$\bar{2}$0)的电子密度差$\Delta\rho$远远小于一级近似下的 10%，其中 Fe-Cr(112)/Cr_2O_3(10$\bar{1}$0)$_{Cr}$ 的$\Delta\rho$最小，满足$\Delta\rho$<10%的杂化原子轨道数 σ 最大，界面结合最牢固。基体含 Cr 量高时，Fe-Cr(112)/Cr_2O_3(0001)面和 Fe-Cr(112)/Fe_2O_3(11$\bar{2}$0)的$\Delta\rho$更小，σ 更大。可见，钝化膜 Cr_2O_3，Fe_2O_3 与高 Cr 基体的结合力更牢固。

(4) Fe-12.52%Cr 合金中 Cr 原子第一次跃迁到高阶状态，当合金处于腐蚀环境中时，高阶 Cr 易偏离平衡位置与吸附在表面的 O 原子结合，使得 Fe-12.52%Cr 合金表面容易形成保护性钝化膜。当 Cr 含量为 24.3%，Cr 原子杂阶再一次跃迁到高阶态，Fe-24.3%Cr 合金中 Cr 固溶量更高，Cr_2O_3、Fe_2O_3 与基体的结合力也更强，因此 Fe-24.3%Cr 合金的耐腐蚀性能优于 Fe-12.52%Cr 合金。Fe-Cr 合金及其钝化膜的价电子结构分析结果能在一定程度上解释 Fe-Cr 合金耐蚀性能的 Tammann 规律。



参考文献

[1] Chen K M. Corrosion and Protection of Process Equipment [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2001: 84

(陈匡民. 过程装备腐蚀与防护 [M]. 北京: 化学工业出版, 2001: 84)

[2] Chavchanidze A S, Krementulo A V. Influence of electron structure on the corrosional resistance of iron-based solid solutions in aggressive media [J]. Steel. Transl., 2000, 30: 74

[3] Shcherbakov A I. Theory of dissolution of binary alloys and the Tamman rule [J]. Prot. Met., 2005, 41: 30

[4] Xu L N, Wang B, Zhu J Y, et al. Effect of Cr content on the corrosion performance of low-Cr alloy steel in a CO_2 environment [J]. Appl. Surf. Sci., 2016, 379: 39

[5] Kim M, Kim S W, Yoon S H, et al. Effects of Cr content in amorphous ribbons ($Fe_{0.79}C_{0.11}Si_{0.02}B_{0.08}$)100-$xCrx$ on their corrosion resistance [J]. Korean J. Met. Mater., 2014, 52: 129

[6] Andreev Y Y, Safonov I A, Doub A V. Thermodynamic model for estimating the composition of passive films and flade potential on Fe-Cr alloys in aqueous solutions [J]. Prot. Met. Phys. Chem. Surf., 2010, 46: 509

[7] Alekseev Y V, Plaskeev A V. On the interaction between components of an alloy during its dissolution in the passive state [J]. Prot. Met., 2002, 38: 310

[8] Xiao K, Zhang X, Dong C F, et al. Localized electrochemical impedance spectroscopy study on the corrosion behavior of Fe-Cr alloy in the solution with Cl^- and SO_4^{2-} [J]. J. Wuhan Univ. Technol.-Mater. Sci. Ed., 2012, 27: 27

[9] Costa D, Ribeiro T, Mercuri F, et al. Atomistic modeling of corrosion resistance: a first principles study of O_2 reduction on the Al(111) surface covered with a thin hydroxylated alumina film [J]. Adv. Mater. Interfaces, 2014, 1: 1300072

[10] Zhang R L. Empirical Electron Theory of Solids and Molecules [M]. Changchun: Jilin Science and Technology Press, 1993: 83

(张瑞林. 固体与分子经验电子理论 [M]. 长春: 吉林科学技术出版社, 1993: 83)

[11] Wang Y F, Li Y K, Sun C, et al. Electronic theoretical mo del of static and dynamic strength of steels [J]. Acta Phys. Sin., 2014, 63: 126101

(王云飞, 李云凯, 孙 川等. 钢动静态强度计算的电子理论模型 [J]. 物理学报, 2014, 63: 126101)

[12] Li L, Xing S B. Catalytic effect analysis of metallic catalyst during diamond single crystal synthesis [J]. Acta. Metall. Sin. (Engl. Lett.), 2014, 27: 161

[13] Du A, Ma R N, Wen M, et al. Corrosion mechanism of intermetallic compound Fe_2B in liquid zinc [J]. J. Tianjin Univ., 2010, 43: 633

(杜 安, 马瑞娜, 温 鸣等. 金属间化合物 Fe_2B 在液态锌中的腐蚀机制 [J]. 天津大学学报, 2010, 43: 633)

[14] Dai Y N. Binary Alloy Phase Diagrams [M]. Beijing: Science Press, 2009: 240

(戴永年. 二元合金相图集 [M]. 北京: 科学出版社, 2009: 240)

[15] Liu W D, Qu H, Liu Z L. Study on the stability of ductile β phase and the behaviors of alloying elements [J]. Rare Met. Mater. Eng., 2005, 34: 573

(刘伟东, 屈 华, 刘志林. 延性 β 相稳定性与合金元素合金化行为的研究 [J]. 稀有金属材料与工程, 2005, 34: 573)

[16] Xiao K, Dong C F, Zhang X, et al. Corrosion of carbon steel under epoxy-varnish coating studied by scanning Kelvin probe [J]. J. Wuhan Univ. Technol.-Mater. Sci. Ed., 2012, 27: 825

[17] Qu X S. Research on valence electron theoretics of corrosion resistance of austenitic stainless steels [D]. Jinzhou: Liaoning Institute of Technology, 2007

(屈兴胜. 奥氏体不锈钢耐腐蚀性能的价电子理论研究 [D]. 锦州: 辽宁工学院, 2007)

[18] Liu Z L, Li Z L, Liu W D. Interface Valence Electron Structure and Property [M]. Beijing: Science Press, 2002: 36

(刘志林, 李志林, 刘伟东. 界面电子结构与界面性能 [M]. 北京: 科学出版社, 2002: 36)

[19] Yin Y S, Gong H Y, Tan X Y, et al. Study on the interface electron structures of Fe_3Al/Al_2O_3 nano/micro composite [J]. J. Synth. Cryst., 2003, 32: 99

(尹衍升, 龚红宇, 谭训彦等. Fe_3Al/Al_2O_3 纳微米复合材料的界面电子结构研究 [J]. 人工晶体学报, 2003, 32: 99)

[20] Xu C Q, Cui C X. Investigation of the corrosion resistance of Mo-30W alloy against molten zinc by EET and BLD [J]. Rare Met. Mater. Eng., 2007, 36: 1558

(许长庆, 崔春翔. 固体与分子经验电子论对 Mo-30W 合金耐液态锌腐蚀性能研究 [J]. 稀有金属材料与工程, 2007, 36: 1558)

[21] Fan R H, Yin W Z, Sun K N, et al. Influence of disordering on the magnetic properties of ordered iron aluminides [J]. J. Synth. Cryst., 2005, 34: 606

(范润华, 尹文宗, 孙康宁等. 无序化对有序铁铝金属间化合物磁性的影响 [J]. 人工晶体学报, 2005, 34: 606)

[22] Gao Y J, Zhao M, Huang C G, et al. The microscopic mechanism interpret on a precipitate-free zones of γ phase in Al-Ag alloy [J]. Precious Met., 2005, 26(1): 1

(高英俊, 赵 妙, 黄创高等. Al-Ag 合金 γ 相周围无沉淀带形成的机理研究 [J]. 贵金属, 2005, 26(1): 1)

[23] Zhang Z G, Hou P Y, Niu Y. Oxidation of Fe-xCr-10Al (x=0, 5, 10) alloys at 900 ℃: a novel example of the third element effect [J]. Acta. Metall. Sin., 2005, 41: 649

(张志刚, Hou P Y, 牛 焱. Fe-xCr-10Al (x=0, 5, 10)合金在 900℃的氧化: 第三组元作用的新例子 [J]. 金属学报, 2005, 41: 649)

[24] Kasparova O V, Baldokhin Y V, Solomatin A S. On a correlation between the electronic structure and passivability of Fe-Cr alloys [J]. Prot. Met., 2005, 41: 117

[25] Zhang D Q, Xu J J, Zhao G Q, et al. Oxidation characteristic of ferritic-martensitic steel T91 in water-vapour atmosphere [J]. Chin. J. Mater. Res., 2008, 22: 599

(张都清, 徐敬军, 赵国群等. 9Cr-1Mo 钢在含水蒸汽气氛中的氧化行为 [J]. 材料研究学报, 2008, 22: 599)

[26]Zeng C L, Wang W, Wu W T. A study of the corrosion of Fe-Cr alloys in molten $(Li\text{-}K)_2CO_3$ at 650℃ [J]. Acta. Metall. Sin., 2000, 36: 651

(曾潮流, 王 文, 吴维岦. Fe-Cr 合金在 650℃熔融$(Li\text{-}K)_2CO_3$中的腐蚀行为 [J]. 金属学报, 2000, 36: 651)